

COPOLIMEROS DE ESTIRENO/BUTADIENO OBTENIDOS POR COPOLIMERIZACION ANIONICA VIVIENTE: SINTESIS Y MODELADO MATEMATICO

R. E. Díaz de León^{1*}, V. Rodríguez¹, D. Estenoz¹, G. Meira¹ y G. Morales²

¹INTEC (CONICET)-Güemes 3450-(S3000GLN) Santa Fe-Argentina. rdleon@ceride.gov.ar.

²CIQA-Boulevard Enrique Reyna # 140, Saltillo Coah.- México

Resumen: Se estudió teórica y experimentalmente la copolimerización aniónica viviente de estireno (St) y butadieno (Bd) utilizando n-Butil-Litio como iniciador. Se llevaron a cabo varias reacciones, empleando una relación en peso de monómeros St/Bd de 30/70 y distintas concentraciones de iniciador. A lo largo de las polimerizaciones, se midió la temperatura de reacción y las muestras finales se caracterizaron por cromatografía líquida de exclusión para determinar los pesos moleculares promedios. Además, se desarrolló un modelo matemático que predice las evoluciones de conversión, temperatura, calor de reacción y pesos moleculares. El modelo puede extenderse para evaluar la distribución de secuencias en el copolímero.

Introducción.

Los copolímeros en bloques son macromoléculas compuestas por arreglos lineales en los cuales un bloque se encuentra formado por unidades químicamente diferentes a la parte adyacente. En los copolímeros en bloques de St/Bd (SB), los bloques conducen a un sistema de múltiples fases, permitiendo desarrollar morfologías en el estado sólido bien definidas, formadas por dominios rígidos y flexibles. Las masas molares y la morfología determinan las propiedades de uso final en los copolímeros SB. La morfología, se determina a su vez mediante el control de dos parámetros: a) tamaño del bloque de PS; y b) peso molecular del copolímero. La polimerización aniónica viviente ofrece un estricto control sobre la formación de bloques discretos de tamaño uniforme. Esta técnica de polimerización es industrialmente atractiva por la alta velocidad de polimerización y la eficiente productividad dentro un rango de temperaturas moderadas. Los copolímeros SB se sintetizan principalmente mediante dos estrategias: a) adición secuencial de monómeros que conduce a copolímeros en bloques perfectos; y b) adición simultánea de monómeros que conduce a copolímeros en bloques parcialmente aleatorizados. A pesar de que las propiedades de estos últimos difieren de los copolímeros en bloques perfectos, son más atractivos del punto de vista industrial por la mayor simplicidad de la síntesis. Si bien la polimerización aniónica potencialmente puede producir copolímeros SB con estructuras bien definidas, es poco reproducible por la alta sensibilidad con respecto a las impurezas (comúnmente llamadas venenos). Los venenos modifican las características prediseñadas. El problema anterior puede mejorarse mediante modelos matemáticos que tengan en cuenta el efecto de la desactivación de cadenas activas. Los modelos matemáticos han sido ampliamente desarrollados para las homopolimerizaciones de St y Bd, pero son muy incipientes para la copolimerización de estos monómeros. Algunos modelos [1,2,3] permiten estimar la conversión, el grado de polimerización promedio y la polidispersidad, asumiendo una rápida iniciación pero no toman en cuenta el efecto de los venenos. En otros trabajos, se toma en cuenta el efecto de desactivación de cadenas sobre la distribución de pesos moleculares, pero sin considerar la desactivación del iniciador antes del inicio de la reacción [4,5,6].

En este trabajo, se estudió teórica y experimentalmente la copolimerización aniónica viviente de estireno y butadieno utilizando n-Butil-Litio como iniciador. El modelo matemático desarrollado predice las evoluciones temporales de conversión, temperatura, calor de reacción, y pesos moleculares. El modelo es de interés porque describe una copolimerización aniónica típica de la industria.

Parte Experimental.

Para las reacciones, se utilizó un reactor de vidrio con agitador y controlador de temperatura. Los monómeros St y Bd así como el solvente (ciclohexano) fueron grado industrial. Estos reactivos se purificaron utilizando un sistema dual de camas de alumina y malla molecular de 3 Å. El iniciador (n-BuLi) de Chemetall Foote Co. fue utilizado como se recibió. Se realizaron copolimerizaciones aniónicas en solución, utilizando una relación solvente/comonómeros igual a 6.5. El ciclohexano y los comonómeros en relación St/Bd: 30/70, fueron alimentados al reactor. Luego de alcanzar los 70 °C, se agregó el iniciador. La temperatura fue medida a lo largo de la polimerización y el final de la reacción se determinó observando las 2 temperaturas máximas correspondientes a la polimerización de cada comonómero. Al final, se adicionó un agente de terminación (metanol). Finalmente, el copolímero formado fue estabilizado con antioxidantes. Las recetas empleadas se muestran en la Tabla 1. El contenido total de poliestireno se determinó por análisis infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), utilizando como estándar un copolímero de composición PS/PB:30/70. Las muestras se prepararon disolviendo 250 mg de cada copolímero en 10 ml de bisulfuro de carbono. El contenido de PS en el bloque se determinó según la norma ASTM D3314. Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 2. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía líquida de exclusión por tamaños (Tabla 3). En la Tabla 3 se muestran los resultados, siendo $[I_R]$ las concentración de iniciador consumido en la reacción de polimerización, e $[I_V]$ la concentración de iniciador consumido por los venenos. Los valores de $[I_R]$ se estimaron a partir del peso molecular del copolímero y de la cantidad inicial de monómeros (asumiendo como primera aproximación, conversión total de los monómeros). $[I_V]$ se calculó por diferencia entre $[I_T]_0$ e $[I_R]$.

Tabla 1. Recetas empleadas en la síntesis de los copolímeros SB.

Experimento	T_0 (°C)	$[S]_0$ (mol/L)	$[B]_0$ (mol/L)	$[I_T]_0$ (mol/L)
SB-1	71,0	0.2926	1,3160	1.83E-03
SB-2	69.8	0.2926	1,3162	1.66E-03
SB-3	70,5	0.2926	1,3161	1.73E-03
SB-4	68.9	0.2925	1,3160	1.93E-03
SB-5	68,1	0.2925	1,3158	2.19E-03
SB-6	69.1	0.2925	1,3157	2.22E-03

T_0 : temperatura inicial; $[S]_0$: Concentración inicial de estireno; $[B]_0$: Concentración inicial de butadieno; $[I_T]_0$: Concentración inicial total de iniciador alimentada al reactor.

Tabla 2. Principales Características del SB-1.

Experimento	Vinilos (%)	PS total (%)	PS en bloque (%)	PS al azar (%)
SB-1	9.4	32.1	22.1	10

Tabla 3. Resultados de la caracterización.

Experimento	[I _V] (mol/L)	[I _R] (mol/L)	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)
SB-1	1,27E-03	5,60E-04	168000	175000
SB-2	1,02E-03	6,35E-04	147000	155000
SB-3	1,09E-03	6,39E-04	148000	154500
SB-4	1,08E-03	8,46E-04	108000	115000
SB-5	1,27E-03	9,16E-04	101000	106000
SB-6	1,27E-03	9,52E-04	96000	101000

La Figura 1 muestra las evoluciones experimentales y simuladas de la temperatura. Se observan 2 máximos de temperatura, lo que pone de manifiesto el fenómeno de inversión en la copolimerización aniónica de St y Bd, cuando se utiliza un solvente hidrocarbonado no polar. Este comportamiento se atribuye a las diferencias en las constantes de reacción en donde $k_{SB} \gg k_{SS} > k_{BB} > k_{BS}$ y a las relaciones de reactividad de los monómeros. Cuando se comparan las homopolimerizaciones de St y Bd en solución de n-BuLi con solventes hidrocarbonados, el primero reacciona más rápidamente que el segundo. Sin embargo, cuando se los copolimeriza, inicialmente se forma el bloque rico en Bd. Una vez agotado el Bd casi completamente, se alcanza un punto de inversión en donde la incorporación de St incrementa ligeramente. En este intervalo, esencialmente se forma un segmento aleatorizado de St y Bd, y posteriormente se forma el bloque de poliestireno. De la caracterización del copolímero SB-1 (Tabla 2), el PS formado al azar corresponde al 10% de la composición total del copolímero.

Modelo Matemático y Simulaciones

La cinética de la copolimerización aniónica viviente se puede expresar como sigue:

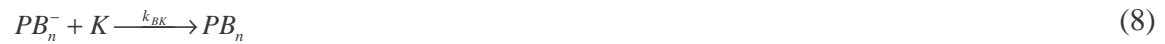
Iniciación



Propagación



Terminación con venenos



donde I^- es el iniciador, S y B son el monómero de St y Bd, respectivamente; PB_n^- y PS_n^- son polímeros vivos con n unidades, con unidades terminales de Bd y St, respectivamente; K representa a los venenos; y PB_n y PS_n son las cadenas muertas de polímero con unidades terminales de Bd y St, respectivamente.

Los balances de materia para un reactor discontinuo, basadas en el mecanismo propuesto son:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -[I^-]^{1/6}(k_{IB}[B] + k_{IS}[S] + k_{IK}[K]) \quad (10)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -[B](k_{BB} \sum_n [PB_n^-]^{1/4} + k_{SB} \sum_n [PS_n^-]^{1/2}) \quad (11)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = -[S](k_{SS} \sum_n [PS_n^-]^{1/2} + k_{BS} \sum_n [PB_n^-]^{1/4}) \quad (12)$$

$$\frac{d[K]}{dt} = -[K](k_{IK}[I^-]^{1/6} + k_{BK} \sum_n [PB_n^-]^{1/4} + k_{SK} \sum_n [PS_n^-]^{1/2}) \quad (13)$$

$$\frac{d[PB_1^-]}{dt} = k_{IB}[I^-]^{1/6}[B] - [PB_1^-]^{1/4}(k_{BB}[B] + k_{BS}[S] + k_{BK}[K]) \quad (14)$$

$$\frac{d[PS_1^-]}{dt} = k_{IS}[I^-]^{1/6}[S] - [PS_1^-]^{1/2}(k_{SS}[S] + k_{SB}[B] + k_{SK}[K]) \quad (15)$$

$$\frac{d[PB_n^-]}{dt} = k_{BB}[PB_{n-1}^-]^{1/4}[B] + k_{SB}[PS_{n-1}^-]^{1/2}[B] - [PB_n^-]^{1/4}(k_{BB}[B] + k_{BS}[S] + k_{BK}[K]) \quad n = 2, \dots, \infty \quad (16)$$

$$\frac{d[PS_n^-]}{dt} = k_{SS}[PS_{n-1}^-]^{1/2}[S] + k_{BS}[PB_{n-1}^-]^{1/4}[S] - [PS_n^-]^{1/2}(k_{SS}[S] + k_{SB}[B] + k_{SK}[K]) \quad n = 2, \dots, \infty \quad (17)$$

$$\frac{d[PB_n^-]}{dt} = k_{BK}[K][PB_n^-]^{1/4} \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (18)$$

$$\frac{d[PS_n^-]}{dt} = k_{SK}[K][PS_n^-]^{1/2} \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (19)$$

$$-\frac{d[PB^-]}{dt} = \frac{d[PS^-]}{dt} = -k_{SB}[PS^-]^{1/2}[B] + k_{BS}[PB^-]^{1/4}[S] \quad (20)$$

donde $[PB^-] = \sum_n [PB_n^-]$ y $[PS^-] = \sum_n [PS_n^-]$ son las concentraciones total de polímero viviente con unidades terminales de St y Bd, respectivamente. Los pesos moleculares se calcularon a partir de las distribuciones obtenidas mediante las ecuaciones (14) - (19).

El balance de energía está dado por la siguiente ecuación:

$$V \sum_{i=1}^n R_i (-\Delta H_{R_i}) = UA(T - T_r) + \sum_{i=1}^{\infty} m_i C_{p_i} \frac{dT}{dt} \quad (21)$$

donde V es el volumen de reacción, $\sum_{i=1}^n R_i (-\Delta H_{R_i})$ es el calor de polimerización; UA es el producto del coeficiente global de transferencia de calor y el área; T es la temperatura de reacción, T_r es la temperatura de la chaqueta del reactor, y $\sum_{i=1}^{\infty} m_i C_{p_i}$ es la capacidad calorífica del medio de reacción.

La conversión total (x_T) y las conversiones de St (x_S) y Bd (x_B) se calcularon de forma convencional para una copolimerización.

Las relaciones de reactividad para el St (k_{SS}/k_{SB}) y Bd (k_{BB}/k_{BS}) se consideraron constantes a lo largo de la reacción. A excepción de k_{SS}/k_{SB} y el coeficiente global de

transferencia de calor (UA), el resto de los parámetros se adoptaron de la literatura [7]. El ajuste se realizó minimizando la máxima diferencia entre la temperatura medida y simulada, empleando un esquema iterativo [8]. Los resultados obtenidos fueron: $k_{SS}/k_{SB} = 0.1$ y $UA = 20.78 \text{ cal/}^\circ\text{C min}$.

La Figura 1 muestra los resultados de las simulaciones. Se observa una razonable concordancia entre las mediciones de temperatura y pesos moleculares medios, y los valores predichos por el modelo. En cuanto a la conversión, los valores predichos indican que, en el tiempo de reacción, no se alcanza la conversión total de los comonómeros. Por tal motivo, sería necesario medir dicha variable, y recalculer los valores de $[I_R]$ e $[I_V]$ mostrados en la Tabla 3.

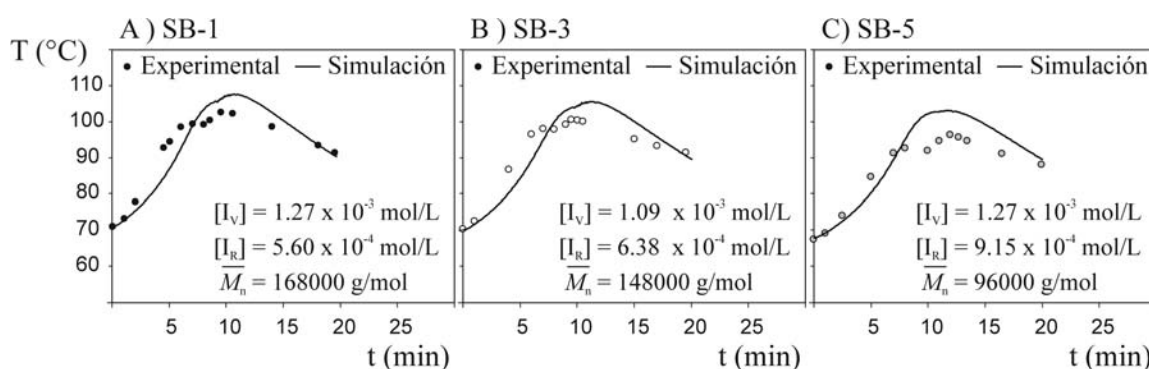


Fig. 1. Evoluciones de la temperatura en función del tiempo de polimerización.

Conclusiones

Se presenta un modelo matemático de la copolimerización de St y Bd que tiene en cuenta el efecto de los venenos y la iniciación no instantánea. El modelo se ajustó con los resultados de una serie de reacciones, mostrando una aceptable concordancia con los datos medidos. Para la validación completa se requieren mediciones intermedias de conversión, pesos moleculares, y composición de copolímero.

Referencias

1. C. Chang; J. Miller; G. Schorr; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1990, 39, 2395.
2. C. Chang; A. Halasa; J. Miller; W. Hsu; *Polym. Int.*, 1994, 33, 151.
3. D. Kim; E. Nauman; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 1856.
4. L. Alassia; G. Frontini; J. Vega; G. Meira; *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.*, 1988, 26, 201.
5. L. Alassia; D. Couso; G. Meira; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36, 481.
6. D. Couso; L. Alassia; G. Meira; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 3249.
7. H. Hsieh and R. Quirk; *Anionic polymerization. Principles and practical applications.* Marcel Dekker Press, Nueva York, USA. 1996.
8. J. Nelder; R. Mead; *Comput. J.*, 1965, 7, 308.